



## AUSLEGESCHRIFT

1239 701

BIBLIOTHEK  
DES DEUTSCHEN  
PATENTAMTES

Int. Cl.: C 07 c

Deutsche Kl.: 12 q - 14/03

Nummer: 1 239 701

Aktenzeichen: St 22022 IV b/12 q

Anmeldetag: 23. April 1964

Auslegetag: 3. Mai 1967

## 1

Es ist bekannt, daß man aus Kokereiammoniakwässern die sauren Phenole mit Lösungsmitteln, z. B. Benzolkohlenwasserstoffen extrahieren kann, und es ist auch bekannt, daß man aus diesen Benzolkohlenwasserstoffen und auch aus Teerölen die Phenole mit wäßrigen Alkalien, z. B. Natronlauge, ausziehen kann. Man erhält auf diese Weise Alkaliphenolatlaugen, aus denen die Phenole durch Ansäuern, z. B. mit Mineralsäuren oder mit Kohlendioxyd abgetrennt werden können.

Wenn aus solchen Phenolatlaugen reine Phenole gewonnen werden sollen, so muß die Phenolatlauge vor dem Ansäuern bekanntlich durch Klardampfen von neutralen Stoffen, z. B. Naphthalin, befreit werden. Trotz solcher Vorbehandlung enthalten die aus den Phenolatlaugen abgeschiedenen Phenole noch Stoffe, die die Herstellung von reinen Phenolen daraus schwierig, umständlich und aufwendig gestalten.

Die rohen abgeschiedenen Phenole enthalten Wasser, in dem z. B. auch Alkaliphenolat und Soda gelöst ist. Außerdem sind noch Stoffe darin, die bewirken, daß bereits reindestillierte Phenole sich nach einigem Stehen am Tageslicht und bzw. oder bei Luftzutritt verfärben. Welcher Natur diese die Verfärbung herbeiführenden Stoffe sind, ist noch nicht restlos geklärt.

Der Alkaliphenolat- bzw. Alkaligehalt kann in den rohen Phenolen durch Nachbehandlung mit Mineralsäuren oder auch Kohlendioxyd, der Wassergehalt durch Absetzenlassen vermindert werden. Es gelingt aber weder eine völlige Abscheidung des Wassers, da Phenole eine gewisse Löslichkeit für Wasser besitzen, noch eine weitgehende Auswaschung der in diesem Löslichkeitswasser gelösten Salze.

Erst bei der Destillation solcher Phenole wird das Wasser als Vorlauf abgeschieden. Die vormals im Wasser gelösten Salze verbleiben ungelöst mit den Phenolen im Sumpf zurück, und da sie, wenn die Abscheidung der Phenole mit Kohlendioxyd geschieht, alkalisch sind, begünstigen sie die Bildung von Phenolpolymerisaten, wodurch die Ausbeute an reinen Phenolen vermindert wird. Außerdem bilden die Salze mit den Polymerisaten Belegungen der Gefäßwände, die den Wärmeübergang ungünstig beeinflussen. Der Wärmeverbrauch bei der Destillation wird dadurch erhöht.

Es ist auch bekannt, daß solche Phenole erst als farbbeständige Produkte, die auch nach langem Stehen nicht verfärben, erhalten werden, wenn der Rektifikation mindestens eine Vordestillation vorausgeht.

Verfahren zur Gewinnung von nahezu aschefreien und farbbeständigen Reinphenolen aus Rohphenolen

Anmelder:

Fa. Carl Still, Recklinghausen

Als Erfinder benannt:

Dr. Helmut Fritzsche, Recklinghausen;

Fritz Kröger, Munster;

Karl Stein, Chailly-sur-Clarens (Schweiz) --

## 2

Es ist ferner bekannt, daß man diese die Verfärbung der Phenole verursachenden Stoffe aus der Phenolatlauge entfernen kann, wenn man die heiße Phenolatlauge mit Oxydationsmitteln, z. B. Luft, behandelt.

Zur Entfernung von unerwünschten Färbungen, die von Farbanionen herrühren, aus Lösungen ist es bekannt, solche Lösungen über sogenannte Entfärberharze mit Poren von bestimmter Weite zu leiten. Wäßriges Rohglycerin wird nach einem bekannten Verfahren durch Überleiten hintereinander über Sulfonsäure-Kationenaustauscher, quaternäre Anionenaustauscher, Entfärberharze und gemischte Kationen- und Anionenaustauscher und anschließende Destillation gereinigt. Auch aus Cumolhydroperoxyd durch Spalten mit Mineralsäuren erhaltenen Phenol-Aceton-Lösungen werden nach einem bekannten Verfahren die Mineralsäureanionen durch Überleiten der Lösung über Anionenaustauscher abgetrennt.

Weiter ist es bekannt, aus durch Spalten von Cumolhydroperoxyd erhaltenem, vorfraktioniertem Rohphenol die bei der Weiterverarbeitung Verfärbungen verursachenden  $\alpha$ -Oxycarbonylverbindungen zu entfernen, indem man das Rohphenol in Gegenwart von basischen oder sauren Ionenaustauschern als Katalysatoren erhitzt und die entstandenen Benzofurane anschließend durch Extraktivdestillation vom Phenol abtrennt.

Das Verfahren der Erfindung zur Gewinnung von nahezu aschefreien und farbbeständigen Reinphenolen aus Rohphenolen, die durch Klardampfen und Ansäuern von Phenolatlaugen erhalten worden sind und die ihrerseits bei der Extraktion von nicht wäßrigen Phenollösungen, besonders von Benzolextrakten

709 578/327

aus der Kokereiammoniakwasser-Entphenolung, oder von phenolhaltigen Teerölen mit wäßrigen Alkalilaugen gewonnen wurden, ist dadurch gekennzeichnet, daß man die aus den Phenolatlaugen durch Ansäuern abgeschiedenen, noch wasserhaltigen Rohphenole über einen Kationenaustauscher und gegebenenfalls einen Anionenaustauscher leitet und anschließend die Phenole durch Destillieren entwässert und unter vermindertem Druck rektifiziert.

Insbesondere sind solche Rohphenole für das Verfahren der Erfindung geeignet, die aus Phenolatlaugen mit Kohlendioxyd bzw. dieses enthaltenden Gasen abgeschieden wurden. In diesem Falle genügt eine Behandlung mit Kationenaustauschern, während bei der Verwendung von Mineralsäuren zusätzlich Anionenaustauscher verwendet werden. Um die Belastung des Ionenaustauschers zu vermindern, werden bereits abgeschiedene Rohphenole zweckmäßig einer Nachbehandlung mit Kohlendioxyd oder kohlendioxydhaltigen Gasen unterworfen.

Als Kationenaustauscher werden vorzugsweise Polystyrolaustauscher, besonders solche mit Sulfonsäuregruppen als austauschende Gruppen verwendet.

Der Aschegehalt der Rohphenole läßt sich erfindungsgemäß auf unter 0,01% vermindern.

Werden diese Rohphenole einer einmaligen Rektifikation unterworfen, so erhält man überraschenderweise sofort Phenolfractionen, die farbbeständig bleiben. Auch nach monatelangem Stehen am Tageslicht ändern z. B. reine, weiße, feste Phenolfractionen ihre Farbe nicht.

Selbst analysenreine Phenole des Handels, die lichtgeschützt, z. B. in braunen Flaschen geliefert werden, verfärben sich häufig schon bei kurzer Licht- und Lufteinwirkung.

Die Bildung von Salzansätzen im Destillationsgefäß entfällt; die Ausbeute an reinen Phenolen liegt höher als diejenige, die ohne Behandlung mit Ionenaustauschern erreicht wird.

#### Vergleichsbeispiele

Durch Behandeln von wäßriger, klargedampfter Natriumphenolatlösung mit Kohlendioxyd und Nachbehandlung mit Kohlendioxyd wurde ein Rohphenol erhalten, dessen Wassergehalt noch 17,5% und dessen Aschegehalt, bezogen auf wasserfreies Produkt, noch 0,79% betrug. Ein Teil dieses Rohphenols wurde durch ein Bett eines Kationenaustauschers vom Typ »RS« der Firma Permutit geleitet. Bei dem Ionenaustauscher handelte es sich um ein Harz auf Polystyrolbasis mit Sulfonsäuregruppen als austauschende Gruppen. Danach konnte nach Absetzen noch Wasser abgetrennt werden, und der Wassergehalt des Rohphenols betrug nur noch 12,5%, der Aschegehalt 0,002%, bezogen auf wasserfreies Produkt.

Je eine Probe des mit Ionenaustauschern behandelten und des nicht behandelten Rohphenols wurde destillativ entwässert und anschließend bei vermindertem Druck rektifiziert.

Die Ergebnisse der Versuche sind in untenstehender Tabelle wiedergegeben.

	Unbehandeltes Rohphenol %	Behandeltes Rohphenol %
Wassergehalt .....	17,5	12,5
Aschegehalt im entwässerten Produkt .....	0,79	0,002
Destillat*) .....	88,8	93,3
Verluste*) .....	3,3	0,8
Rückstände*) .....	7,9	5,9
	100,0	100,0

\*) Bezogen auf wasserfreien Einsatz.

Das Destillat aus dem behandelten Produkt war farbbeständig gegen die Einwirkung von Licht und Luft.

Das Destillat aus dem nicht behandelten Produkt mußte einer erneuten Rektifikation unterworfen werden, bevor farbbeständige Destillate erhalten wurden. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 86%.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von nahezu aschefreien und farbbeständigen Reinphenolen aus Rohphenolen, die durch Klardampfen und Ansäuern von Phenolatlaugen erhalten worden sind und die ihrerseits bei der Extraktion von nicht-wäßrigen Phenollösungen, besonders von Benzol-extrakten aus der Kokereiammoniak-Entphenolung, oder von phenolhaltigen Teerölen mit wäßrigen Alkalilaugen gewonnen wurden, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus den Phenolatlaugen durch Ansäuern abgeschiedenen, noch wasserhaltigen Rohphenole über einen Kationenaustauscher und gegebenenfalls einen Anionenaustauscher leitet und anschließend die Phenole durch Destillieren entwässert und unter vermindertem Druck rektifiziert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Rohphenole verwendet, die vor der Behandlung mit dem Ionenaustauscher mit Kohlendioxyd oder kohlendioxydhaltigen Gasen nachbehandelt worden sind.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Kationenaustauscher auf Polystyrolbasis, besonders solche mit Sulfonsäuregruppen als austauschende Gruppen verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 126 886;  
französische Patentschrift Nr. 1 302 848;  
Seifen — Öle — Fette — Wachse, Bd. 88, 1962, S. 177;

C. Calmon und T. Kressmann, Ion exchangers in Organi and Biochemistry, 1957, S. 640 und 641.